

PREPARATION OF ESTER COMPOUND USING BROMOUS ACID AND ITS SALT

Patent number: JP59025334
Publication date: 1984-02-09
Inventor: KAGEYAMA TOSHIBUMI
Applicant: NIHON SHIRIKA KOGYO KK
Classification:
- **international:** C07B29/00; C07C67/40
- **european:**
Application number: JP19820132150 19820730
Priority number(s):

Abstract of JP59025334

PURPOSE: To prepare an ester compound, in high yield and selectivity, by the oxidative dehydrogenation dimerization of a primary alcohol in an acidic medium using a specific amount of bromous acid or its salt.

CONSTITUTION: An ester compound can be prepared in a yield of $\geq 90\%$ and a selectivity of nearly 100%, by the oxidative dehydrogenation dimerization of a primary alcohol wherein the residue other than the primary hydroxyl group is preferably paraffinic hydrocarbon group, olefinic hydrocarbon group or polyolefinic hydrocarbon group, in an acidic medium containing mineral acid such as hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid, phosphoric acid, etc. (especially hydrochloric acid), or an organic acid such as formic acid, acetic acid, oxalic acid, tartaric acid, benzoic acid, etc. (especially formic acid or acetic acid), using ≥ 0.5 mol, preferably 0.5-5.0 mol, per 1 mol of the alcohol, of bromous acid or its salt.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—25334

⑮ Int. Cl.³
C 07 B 29/00
C 07 C 67/40

識別記号

庁内整理番号
6556—4 H
6556—4 H

⑯ 公開 昭和59年(1984)2月9日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑰ 亜臭素酸およびその塩によるエステル化合物
の製造法

横須賀市長澤191長澤グリーン
ハイツ 5—2—405

⑱ 出 願 人 日本シリカ工業株式会社
東京都中央区京橋3丁目2番4
号東曹京橋ビル

⑲ 特 願 昭57—132150
⑳ 出 願 昭57(1982)7月30日
㉑ 発 明 者 影山俊文

明 細 書

1 発明の名称

亜臭素酸およびその塩によるエステル化合物
の製造法

2 特許請求の範囲

- (i) エステル化合物を製造せしめるに際して、
酸性媒体中で、第一級アルコールに対してモ
ル比で0.5以上の亜臭素酸あるいはその塩を
用いて第一級アルコールを脱水素してエステ
ル化することを特徴とする亜臭素酸およびそ
の塩によるエステル化合物の製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は酸性媒体中で亜臭素酸あるいはその塩
を用いて、第一級アルコールを酸化的に脱水素二
量化してエステル化合物を製造する方法に関する。

亜臭素酸あるいはその塩は pH1.0 以上のアルカ
リ水溶液中で安定で、一般に良く用いられている

次亜塩素酸、亜塩素酸などの酸化剤と比較して、
温和な酸化力を有することが知られている。しか
しながら、その特徴ある酸化力を有するにもか
かわらず、用途はのり抜剤、スライムコントロー
ル剤などごく限られた分野にしかない。本発明者ら
は、この亜臭素酸あるいはその塩の特徴ある酸化
力を利用すべく、有機製造分野への応用について
鋭意研究した。その結果、亜臭素酸あるいはその
塩が酸性媒体中で第一級アルコールを酸化的に脱
水素二量化して、エステル化合物を90%以上の
高収率、ほぼ100%の選択率で製造せしめる良
好なエステル化剤であることを見出し、本発明
を完成するに至った。

以下本発明について詳細に説明する。

本発明に用いる亜臭素酸あるいはその塩は特殊
な物である必要はなく、公知の製法によって製造
されたものでよい。

例えば、アルカリ性水溶液中に臭素と塩素を通じ
る方法、あるいは臭化アルカリ水溶液と過酸化水
素を反応させる方法など製法等を挙げることがで

きる。また、上記方法によって製造された亜臭素酸あるいはその塩は水溶液のままでも濃縮した液でも、さらには適当な方法にて析出せしめた結晶でもよい。

本発明における第一級アルコールとは、第一級水酸基を除いた構造がパラフィン炭化水素、オレフィン炭化水素およびポリオレフィン炭化水素さらにそれらのハロゲン、第二級アルコール、第三級アルコール、カルボキシル基、カルボニル基、ニトロ基、スルホン基、フェニル基、シクロパラフィン、シクロオレフィンの各置換体、含窒素、含イオウ、含酸素の各複素環で置換された化合物が挙げることができるが、特に、パラフィン炭化水素、オレフィン炭化水素およびポリオレフィン炭化水素が好ましい。

本発明におけるエステル化反応の詳細な機構は不明であるが、反応①に示したように、酸性媒体中において RCH_2OH と表わせる第一級アルコールが亜臭素酸イオンの持つ酸化力によって酸化、すなわち脱



酸あるいは有機酸を滴下して、反応溶液を酸性媒体にすることによってエステル化反応を選択的に進行させることができる。亜臭素酸あるいはその塩の水溶液は通常弱アルカリ性を示し、この状態で安定であり、酸性では不均化反応する傾向があり、反応溶液を酸性にして、亜臭素酸あるいはその塩を不安定化することによって反応①のエステル化反応が進行すると考えられる。

鉍酸あるいは有機酸と亜臭素酸あるいはその塩とを直接混合すると上記の様に、亜臭素酸あるいはその塩が不均化するため、鉍酸あるいは有機酸、亜臭素酸あるいはその塩および第一級アルコールの混合液としては第一級アルコールおよび鉍酸あるいは有機酸の混合液に亜臭素酸あるいはその塩を滴下する方法、あるいは第一級アルコールおよび亜臭素酸あるいはその塩の混合液に鉍酸あるいは有機酸を滴下する方法が望ましい。

反応は溶媒中で行うことが望ましく、溶媒としては亜臭素酸あるいはその塩の場合には水、第一級アルコールの場合には水あるいは水に不溶な第

一級アルコールの場合にはジオキサン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等が挙げられ、いずれの溶媒を用いた場合にも亜臭素酸あるいはその塩と第一級アルコールとが均一になることが反応の円滑な進行のために望ましい。有機溶媒の選択に当っては亜臭素酸あるいはその塩および第一級アルコールさらには鉍酸あるいは有機酸と反応しないことが必要である。

第一級アルコールを適当な酸化剤を用いて酸化すると通常はアルデヒドあるいはカルボン酸が生成し、酸性条件において稀な例としてエステルを創生することもあるが、本発明にあるように100%の選択率で90%以上の高収率でエステル化合物を生成することは過去に例がない。

本発明における酸性媒体とは、鉍酸あるいは有機酸の存在した媒体であって、鉍酸として、塩酸、炭酸、硝酸、リン酸等を挙げることができるが、特に塩酸が好ましい。また、有機酸として、ギ酸、酢酸、シュウ酸、酒石酸、安息香酸を挙げることができるが、特にギ酸、酢酸が好ましい。

本発明のエステル化反応に酸の存在は不可欠であり、亜臭素酸あるいはその塩と第一級アルコールおよび必要に応じて有機溶媒を含む水溶液に鉍

酸あるいは有機酸を滴下して、反応溶液を酸性媒体にすることによってエステル化反応を選択的に進行させることができる。亜臭素酸あるいはその塩の水溶液は通常弱アルカリ性を示し、この状態で安定であり、酸性では不均化反応する傾向があり、反応溶液を酸性にして、亜臭素酸あるいはその塩を不安定化することによって反応①のエステル化反応が進行すると考えられる。

本発明における反応は一般に室温、大気中で行うことができるが、30～50℃の加温は反応速度をはやめる傾向を持つため好ましい懸念である。

反応液は残存する亜臭素酸あるいはその塩を亜硫酸水素ナトリウムあるいはチオ硫酸ナトリウムを加えて還元処理し、鉍酸あるいは有機酸を炭酸水素ナトリウムで中和する。ただし、鉍酸を使用した場合には溶媒抽出時に鉍酸は水解に残るため必ずしも中和処理は必要ではない。しかし、有機酸の場合には、溶媒抽出時にエステルとともに有機層に抽出されるため、中和処理して塩とすることは不可欠である。還元、中和処理した反応溶液

から溶媒抽出、カラムクロマトグラフィー、蒸留等の通常の手法によって生成物を分離する。

本発明によれば、酸性媒体中で亜臭素酸あるいはその塩を第一級アルコールに対してモル比で0.5以上用いることによって、第一級アルコールを原料としてエステル化合物を少なくとも90%以上の高収率で製造することができ、このときカルボン酸の生成は認められず、選択率はほぼ100%であり、エステル化合物以外は原料の第一級アルコールとして回収できる。

また、2種類の異なる第一級アルコールを本発明の方法においてエステル化すると、4種類のエステルがある比率で生成することになる。この場合、適当な方法にて4種類のエステルを分離すれば、各種のエステルを製造分離することも可能である。

以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例1

n-オクタノール 13.0g (0.1モル) と酢酸

あった。この結果、エステル生成反応の選択率は99.9%であった。

実施例2

実施例1における酢酸に代えて0.1N塩酸20mlを用い、他は実施例1と同様の条件にて反応および還元、中和、シリカゲルクロマトグラフィー、蒸留を行って得られた生成物を分析した。その結果、得られた生成物はオクタノイックアシドオクタルエステルと同定され、収量は11.6g、収率90.6%であった。生成物以外に回収された成分はIR測定の結果、原料n-オクタノールであり、収量1.2gであった。この結果、エステル生成反応の選択率は99.9%であった。

実施例3

実施例1における無水亜臭素酸ナトリウムを水で溶解した液の代りに亜臭素酸ナトリウム水溶液 (NaBrO₂ 0.1%, 他にNaCl 22.3%, NaBr 10.9%, NaBrO₃ 3.8%, NaOH 1.3%)

20mlとの混合液に、該混合液を攪拌しつつ、無水亜臭素酸ナトリウム28.4g (純度95.0%, 0.2モル) を水100mlに溶解した液を室温にて、1分間に約5mlの速さで滴下し、滴下終了後4時間30分室温にて攪拌した。反応後、反応液に亜硫酸水素ナトリウムを加えて還元処理し、続いて炭酸水素ナトリウムを用いて中和処理した後、ジクロロメタンで抽出し、乾燥の後、シリカゲルクロマトグラフィーにて原料と生成物を分離し、蒸留にて溶媒から分離した生成物を分析した。

生成物の沸点は19.3°C/30mmHgであり、IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1740 cm⁻¹, ¹H NMR: δ , 0.63 ~ 2.00 (m, 28H), δ , 2.20 (t, J = 6Hz, 2H), δ , 4.10 (t, J = 6Hz, 2H) でありオクタノイックアシドオクタルエステルと同定された。収量は11.8g、収率は92.2%であった。

薄層クロマトグラフィーの結果原料と推定された成分を蒸留にて溶媒から分離してIRを測定した結果、該成分は原料と同定され収量は1.0gで

300mlを用いて、他は実施例1と同様の条件にて反応および還元、中和、シリカゲルクロマトグラフィー、蒸留を行って、得られた生成物の沸点、IR、NMRを測定した。その結果、得られた生成物はオクタノイックアシドオクタルエステルと同定され、収量11.7g、収率は91.4%であった。生成物以外に回収された成分はIR測定の結果、原料のn-オクタノールと同定され、収量は1.1gであった。この結果、エステル生成反応の選択率は99.9%であった。

実施例4

フェニルエタノール 12.2g (0.1モル) と酢酸20mlとの混合液に、該混合液を攪拌しつつ、無水亜臭素酸ナトリウム28.4g (純度95.0%, 0.2モル) を水100mlに溶解した液を室温にて、1分間に約5mlの速さで滴下し、滴下終了後4時間30分室温にて攪拌した。反応後、実施例1と同様に還元、中和、シリカゲルクロマトグラフィー、蒸留して得られた生成物を分析した。

分析の結果、IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1720 cm^{-1} ,
 $^1\text{H NMR}$: δ , 2.60 ~ 3.13 (m, 2H), δ , 3.51
(t, $J = 7\text{Hz}$, 2H), δ , 4.04 ~ 4.47 (m, 2H),
 δ , 6.80 ~ 7.70 (m, 10H)でありフェニルアセ
チクアインドフェニルエチルエステルであると同
定された。収量は10.9g, 収率は91.0%であ
った。

生成物以外に回収された成分はIR測定の結果、
原料のフェニルエタノールと同一と定され収量は1.0
gであった。この結果、エステル生成反応の選択
率は99.3%であった。

特許出願人 日本シリカ工業株式会社